

AC



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 43 886 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 43 886.8  
㉑ Anmeldetag: 24. 11. 95  
㉒ Offenlegungstag: 28. 5. 97

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 11/00**  
C 04 B 40/00  
C 04 B 38/02  
C 04 B 35/71  
C 04 B 26/30  
C 08 K 3/30  
C 08 L 83/00  
C 08 L 85/00  
C 08 J 9/00  
C 09 K 21/00  
E 04 B 1/94  
// C 08 L 83/04, 85/02,  
85/04, C 08 J 9/02,  
9/14, 9/30, C 08 K 5/01,  
7/02

**DE 195 43 886 A 1**

㉔ Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉕ Vertreter:  
Leonhard und Kollegen, 80331 München

㉖ Erfinder:  
Neumann, Gert, 97080 Würzburg, DE; Hurbanic,  
Milan, 97297 Waldbüttelbrunn, DE

㉗ Entgegenhaltungen:  
DE 34 37 627 A1  
DE 29 40 785 A1  
DD 2 98 906 A5

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Mit Gips gefülltes, elastisches Schaumstoffmaterial

㉙ Die vorliegende Erfindung stellt ein mit Gips gefülltes  
Schaumstoffmaterial bereit, das mindestens ein elastisches  
Polymeres mit anorganischer Hauptkette oder anorgani-  
schem Netzwerk umfaßt.

**DE 195 43 886 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elastisches, poröses Material auf Basis von Gips mit guter Festigkeit.

Im Baubereich werden große Mengen sehr gut feuerhemmender und gleichzeitig preisgünstiger Materialien benötigt. Hierfür bietet sich der Einsatz von gipshaltigen Polymermaterialien an. Gips liegt in ungebranntem Zustand als Sekundärrohstoff aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (sog. REA-Gips) in großen Mengen vor. Seine Verwendung ist in doppelter Hinsicht preiswert, da er zum einen ein leicht verfügbares, preisgünstiges Material ist und zum anderen seine Verwendung als wiederverwertbarer Werkstoff die Abfallmengen von Rauchgasentschwefelungsanlagen verringert.

Es sind bereits geschäumte, feste Produkte mit Rohdichten im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 g/cm<sup>3</sup> bekannt. Stand der Technik ist die Herstellung von gipshaltigen Schaumstoffen durch Einsatz isocyanathaltiger Präaddukte bei der Verfestigung von hydratisierten Gipsen, wie sie z. B. durch die Schriften DD 2 98 906 bzw. DE 29 40 785 beschrieben werden. Diese durch niedrige Raumgewichte ausgezeichneten Baustoffe sind starr und weisen als Nachteil die Entstehung von blausäurehaltigen Pyrolysegasen im Brandfall auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von flexiblen Materialien mit ausgezeichneten feuerhemmenden Eigenschaften, die im Brandfall keine blausäurehaltigen Gase entstehen lassen.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines mit Gips gefüllten Schaumstoffmaterials gelöst, welches mindestens ein elastisches Polymeres mit anorganischer Hauptkette oder anorganischem Netzwerk enthält.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß die Kombination von Gips mit derartigen elastischen Polymeren zu Produkten mit unerwartet günstigen Flammenschutz Eigenschaften führt. Auch die Empfindlichkeit gegenüber Wasser ist trotz des hohen Gipsgehaltes erstaunlicherweise außerordentlich gering. Zusätzlich wurde festgestellt, daß die Einarbeitung von Gips in die genannten elastischen Polymeren zu einer wesentlich verbesserten Schallabsorption führt, während ungefüllte Schaumstoffe sehr viel schlechter den Schall absorbieren. Es wird vermutet, daß diese Eigenschaften einerseits durch eine hohe Offenporigkeit im Vergleich zum weitgehend geschlossenzelligen Schaum des Standes der Technik und darüberhinaus durch die unerwartet gute Einbindung des Gipses in das Polymere bewirkt werden, was anhand der im Mikroskop sichtbaren, nahezu vollständigen Umhüllung der Gipskörner festgestellt werden kann. Dies äußert sich auch durch die nicht festzustellende Ausgliederung von Gipskörnern beim Walken des Schaumstoffes.

Elastische Polymere mit anorganischer Hauptkette bzw. mit anorganischem Netzwerk sind in verschiedenen Varianten bekannt und besitzen ausgezeichnete Eigenschaften in Bezug auf Temperaturbeständigkeit, Härte und dergleichen, wobei sich je nach Materialien die gewünschten Eigenschaften auch "maßschneidern" lassen. Als Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Elastomermassen seien elastische Polysiloxan-Kunststoffe genannt. Dabei können die höher funktionellen Vernetzungsstellen, die meist aus Silicium-Atomen bestehen, durch Metallatome (z. B. Al, Ti, C, Ni, B) ersetzt sein. Letzter Verbindungen werden meist als Polyorganometallosiloxane bezeichnet. Die Silicongruppen können variabel substituiert sein; so sind phenylierte Siliconharze wegen ihrer Elastizität und Wärmebeständig-

keit gesucht, während Fluorsilicone sich besonders durch ihre Oxidations- und Chemikalien-Beständigkeit auszeichnen. Weitere Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymeren mit anorganischem Netzwerk sind die sogenannten ORMOCERE (Organic Modified CERamics). Solche ORMOCERE sind Polymere auf Basis von Monomeren mit der allgemeinen Formel  $X_nR_bSiR'(4-a-b)$ , wobei X ganz allgemein eine hydrolysisierbare Gruppe ist, R ein organischer Rest ist, der über ein C-Atom am Silicium gebunden ist, und R' eine ebensolche Gruppe darstellt, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe (z. B. eine Doppelbindung) enthält. a kann Werte von 1 bis 3 annehmen, während b = 0 bis 2 ist. Diese Verbindungen werden hydrolytisch kondensiert

und durch eine organische Polymerisationsreaktion thermisch, durch UV-Strahlung oder dergleichen polymerisiert, wobei Materialien erhalten werden, die sich durch Einstellen der verschiedenen Parameter im Molekül äußerst variabel gestalten lassen. Gegebenenfalls kann ein Teil der Silicium-Atome durch andere Metallatome wie Titan oder dergleichen ersetzt sein.

Eine dritte, ebenfalls beispielhafte genannte Gruppe für die erfindungsgemäß eingesetzten elastischen Polymeren mit anorganischer Hauptkette sind die Polyphosphazene, die insbesondere in Form der Phenylloxypolysphazene äußerst stabile, hochtemperaturfeste Kunststoffe für die Wehr- und Raumfahrttechnik darstellen. Selbstverständlich sind auch andere Polymere einsetzbar, wie beispielsweise Polyaluminiumphosphat mit Phenyl- und/oder Siloxan Seitengruppen und andere Polymere mit Hauptketten aus Sauerstoff und Aluminium, Titan, Bor, Magnesium, Phosphor, Stickstoff und/oder dergleichen.

Erfindungsgemäß kann selbstverständlich jeglicher Gips eingesetzt werden, aus Kostengründen ist jedoch REA-Gips bevorzugt. Auch zerkleinerter gipshaltiger Bauschutt, der neben dem Hauptanteil Gips weitere Verunreinigungen wie Ziegmehle, Fasermaterialien und ähnliche Baustoffrückstände enthält und deshalb einer Aufarbeitung zu Bindemittel-Gipsen nicht zugänglich ist, bietet sich erfindungsgemäß an. Der Gips kann beispielsweise eine Restfeuchtigkeit bis zu 30% (bezogen auf den Gips) aufweisen.

Die Poren im erfindungsgemäßen Schaumstoffmaterial werden entweder durch Spaltprodukte der Polymerisations-/Kondensationsreaktionen (z. B. H<sub>2</sub> bei der Bildung der Polysiloxane) erzeugt; bei Fehlen solcher im Gaszustand befindlicher oder leicht dahin überführbarer Reaktionsprodukte werden dem Präpolymer in bekannter Weise Treibmittel (z. B. niedrig siedende Paraffine, eingeblasene oder eingerührte Luft und/oder eine Kombination aus Säuren und Carbonaten) zugesetzt. Ein solcher Zusatz kann sich auch empfehlen, wenn die Bildung von Treibgas während der Polymerisationsreaktion nicht ausreichend erscheint. Durch kontrolliertes Zudosieren entsprechender Mengen an Treibmittel läßt sich die Dichte des Produktes regeln.

Durch die Zugabe des Gipses wird das Volumen des Schaumansatzes überraschenderweise deutlich erhöht. Weiterhin wurde gefunden, daß im Gegensatz zu ungefülltem Schaum, der nahezu nur geschlossene Zellen aufweist, beim Zusatz von — insbesondere feuchtem — Gips mehr offene Zellen entstehen. Da durch die offene zellige Struktur der gipsgefüllten Schäume ein schneller Austausch des Treibmittels gegen Luft erfolgt, sind brennbare Treibmittel wie Wasserstoff oder Pentan nicht nachteilig, da das Brandverhalten nicht beeinträchtigt wird.

Dem erfindungsgemäßen Schaumstoffmaterial können Fasern zugesetzt werden. Dies ist insbesondere günstig, wenn eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit gewünscht wird. Beispiele hierfür sind Zellstoff oder Papierfasern. Die Fasern werden bevorzugt in feuchter Form in die Masse eingearbeitet. Da hierbei der Schaum meist weniger als bei Realisierung des theoretisch entstehenden Gasvolumens aufgebläht wird, ist es empfehlenswert, daß in solchen Ausführungsformen auch bei Bildung von Treibgas durch die Polymerisationsreaktion zusätzliches Treibmittel zugegeben wird und/oder die Formtemperatur erhöht wird.

Weiterhin können den Massen Prozeßöle oder andere übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel zugegeben werden. Bevorzugt niedrig viskose Siliconöle, in geringerem Maße bei Erhalt der Flammschutz Eigenschaften auch Paraffinöle, können beispielsweise zum Zwecke der Fluidisierung beigemischt werden.

Zum Aushärten wird die homogenisierte Masse in eine Form gegeben. Wegen der geringen Exothermie der Polymerbildungsreaktion ist die Zuführung von Wärme durch Temperierung oder Vorwärmen der Form vorteilhaft, insbesondere, wenn die Komponenten des Systems durch Verdünnungsmittel wie flüssiges Paraffin oder das zugesetzte Treibmittel weniger konzentriert vorliegen.

Mit den erfindungsgemäßen porösen Gipswerkstoffen stehen Isoliermaterialien zur Verfügung, die insbesondere eine hohe Wärmeisolierung aufweisen und als Wärmeisolierungen für Dächer bzw. Zwischenwände verwendet werden können. Die Dichte des Verbundmaterials liegt bevorzugt im Bereich von 0,35 bis 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Es ist möglich, den Anteil an Gips (z. B. REA-Rohgips) auf mehr als 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, anzuheben, ohne daß die normale Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wäre. Das Brandverhalten der Werkstoffe ist im Test nach ASTM 1695 als nicht brennbar einzustufen. Hierbei ist es nicht möglich, den Schaumstoff mit der Brennerflamme zur Entzündung zu bringen. Auch die Empfindlichkeit gegenüber Wasser ist trotz des hohen Gipsgehaltes außerordentlich gering. Eine weitere unerwartete positive Eigenschaft ist die verbesserte Schallabsorption.

#### Beispiele

Als elastisches Polymeres mit anorganischem Netzwerk bzw. mit anorganischer Hauptkette wird ein bei Raumtemperatur vernetzender Zwei-Komponenten-Siliconschaum verwendet, nämlich RTV-2 SC 850 der Fa. Wacker Chemie. Dabei ist die Komponente A ein oligomeres Polysiloxan mit endständigen Hydrosilangruppen, die mit den Silanolgruppen der Komponente B unter Bildung von Wasserstoff reagieren. Folgende Rezepturen wurden hergestellt:

#### Beispiel 1

40 g Komponente A,  
40 g Komponente B,  
80 g REA-Gips.  
Formabmessungen: 20 × 100 × 150 mm, 20 × 100 × 200 mm  
Raumgewicht des Schaumes: 0,35 g/cm<sup>3</sup>

#### Beispiel 2

40 g Komponente A

40 g Komponente B  
80 g REA-Gips  
20 g einer wäßrigen Fasersuspension (6%ige Suspension von zerfasertem Altpapier in Wasser)  
Raumgewicht des Schaumes: 0,4 g/cm<sup>3</sup>

#### Beispiel 3

30 g Komponente A  
30 g Komponente B  
160 g REA-Rohgips  
5 g Wasser  
15 g Siliconöl  
15 g Pentan (wird der Komponente A beigemischt)  
Raumgewicht des Schaumes: 0,35 g/cm<sup>3</sup>

Die Herstellung der Probenkörper erfolgt in der folgenden Weise: Der REA-Gips wird der Komponente B zugesetzt und darin verrührt.

Wenn Fasermaterial eingearbeitet werden soll, wird dieses ebenfalls in die Komponente B eingearbeitet. Mit steigendem Anteil an Gips und bei zunehmender Faser Menge wird aus der zunächst hochviskosen Flüssigkeit zunehmend eine teigförmige Masse, die nur geringe Fließneigung zeigt. Um eine Fluidisierung dieser plastischen Masse zu erreichen, können im ersten Schritt der Komponente B angemessene Anteile an Wasser zugegeben werden. Dabei ist die Grenze durch die Entmischungerscheinungen in der Gesamtmischung gegeben. Nach der Homogenisierung der Komponente B, bei der zusätzlich Luft eingeführt wird, wird die Komponente A dazugewogen, und die Mischung wird kräftig durchgemischt. Dann wird die Mischung in eine Form gegeben, die aus Polypropylen (Beispiele 1 und 2) oder Metall (Beispiel 3) besteht. Die Form des Beispiels 3 ist auf 50° C temperiert.

Nach etwa 2 bis 3 Minuten beginnt der Treibvorgang, der nach weiteren 5 Minuten abgeschlossen ist. Als Ergebnis entsteht ein offenzelliger Schaum.

#### Patentansprüche

1. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial, umfassend mindestens ein elastisches Polymeres mit anorganischer Hauptkette oder anorganischem Netzwerk.
2. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial nach Anspruch 1, worin der Gips Rauchgasentschwefungsanlagen-Gips mit einer Restfeuchte bis maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gipses, ist.
3. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial nach Anspruch 1 oder 2, worin das elastische Polymere mit anorganischem Netzwerk ein Polysiloxan-Kunststoff, eine organisch modifizierte Keramik oder ein Polyphosphazen ist.
4. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial mit einem Gewichtsanteil an Gips von bis zu 65%.
5. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß seine Dichte  $\leq 0,5$  g/cm<sup>3</sup> ist.
6. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es offenporig ist.
7. Mit Gips gefülltes Schaumstoffmaterial nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin Fasern enthält.
8. Verfahren zum Herstellen eines mit Gips gefüll-

ten Schaumstoffmaterials, umfassend die Schritte:

- (a) Zusetzen v n Gips zur noch nicht ausgehärteten Masse eines elastischen P lymeren der zu einer Komponente davon,
- (b) gegebenenfalls Zufügen w iterer Bestandteile wie Fasern, Silikon- oder Paraffinöle, (c) gegebenenfalls Zugabe eines Treibmittels,
- (d) gegebenenfalls Vermischen mit der oder den anderen Komponente(n) und
- (e) Aushärten des Materials in der Form.

9. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel ein niedrig siedendes Paraffin ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aushärten des Materials Luft eingerührt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65